

การใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อเพิ่มสมบัติของสิ่งทอ : ผ้าสะท้อนน้ำและน้ำมัน

Introducing New Functionalities to Textiles

Using the Sol-Gel Process: Water and Oil Repellent Fabrics

เพ็ญวิสาข์ พิสิฐฐศักดิ์*

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Penwisa Pisitsak*

Department of Textile Science and Technology, Faculty of Science and Technology,
Thammasat University, Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

การดัดแปรพื้นผิวผ้าให้มีสมบัติที่ดีขึ้นหรือเพิ่มสมบัติพิเศษใหม่ ๆ สามารถทำได้โดยง่ายด้วยกระบวนการโซลเจล ได้แก่ การดัดแปรผ้าธรรมดาให้แสดงสมบัติสะท้อนน้ำ น้ำมัน และคราบสกปรก ผ้าที่ได้จึงสามารถซักทำความสะอาดได้ง่าย เหมาะกับการใช้งานทั้งเป็นเครื่องนุ่งห่มหรือใช้ในงานเฉพาะด้าน นอกจากนี้ การเคลือบผิวผ้าด้วยกระบวนการโซลเจลยังปรับให้เข้ากับเทคโนโลยีการตกแต่งสำเร็จทั่วไปในอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ เช่น การจุ่มเคลือบ การจุ่มอัด การสเปรย์ วิธีการเคลือบพื้นผิวให้มีสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมันจะต้องใช้สารเคลือบผิวที่มีองค์ประกอบเป็นสารไม่ชอบน้ำ คือ มีองค์ประกอบเป็นหมู่อัลคิลหรือฟลูออโรอัลคิล ซึ่งอาจเลือกสารเคมีที่มีโครงสร้างดังกล่าวผสมกับสารตั้งต้นในกระบวนการโซลเจล โดยให้เกิดพันธะโคเวเลนต์ระหว่างกัน หรืออาจผสมเป็นสารเติมแต่งที่จะฝังติดอยู่ในชั้นสารเคลือบผิวด้วยแรงทางกายภาพ สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการโซลเจลมีมากมาย แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเพียงกลุ่มสารอัลคอกซีไซเลนที่ใช้กันแพร่หลายเท่านั้น บทความนี้ได้รวบรวมวิธีการดัดแปรผ้าให้มีสมบัติสะท้อนน้ำและน้ำมันด้วยกระบวนการโซลเจล ตลอดจนข้อได้เปรียบและข้อจำกัดของกระบวนการนี้เมื่อเทียบกับเทคโนโลยีการเคลือบผิวอื่น ๆ

คำสำคัญ : กระบวนการโซลเจล; สิ่งทอ; ผ้าสะท้อนน้ำและน้ำมัน

Abstract

Modification of textile surfaces with sol-gel coatings allows improvements to be attained and the creation of new materials with novel properties. Conventional textiles can be easily modified via a sol-gel process to produce water-repellent, and water- and oil-repellent easy-to-clean fabrics suitable for clothing and other technical applications. Sol-gel finishing of textiles can be carried out by

employing techniques conventionally used in the textile industry such as dipping, padding, and spraying processes. Hydrophobic or oleophobic surfaces can be generated by introducing alkyl-, or fluoroalkyl groups into the coating material either via covalent bonding between the hydrophobic components and the inorganic building blocks, or physical embedding of hydrophobic additives into the sol-gel networks. Although a huge number of potential sol-gel precursors exist, only the alkoxysilanes are discussed here due to their widespread use. This review provides an overview of sol-gel coatings for the textile industry as well as their benefits and limitations in comparison with other current surface coating processes.

Keywords: sol-gel process; textile; water and oil repellent fabric

1. คำนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่สำคัญยิ่งของประเทศไทย โดยนอกจากจะสามารถทำรายได้สูงเป็นลำดับที่ 4 ของประเทศแล้วยังก่อให้เกิดการจ้างงานมากกว่า 1 ล้านคน อย่างไรก็ตาม สิ่งทอไทยกำลังได้รับผลกระทบจากต้นทุนที่สูงขึ้น เช่น ต้นทุนค่าจ้างแรงงาน ค่าสาธารณูปโภค ขณะที่คุณภาพและผลิตภาพโดยรวมยังมิได้พัฒนาขึ้นตามในระดับที่เหมาะสม จึงเป็นสาเหตุให้ประเทศไทยเริ่มสูญเสียส่วนแบ่งตลาดให้ประเทศกำลังพัฒนาอื่น ๆ เช่น จีน อินเดีย เวียดนาม และกัมพูชา ซึ่งสามารถผลิตสินค้าในคุณภาพระดับเดียวกันแต่มีต้นทุนต่ำกว่า (สถาบันพัฒนาอุตสาหกรรมสิ่งทอ, 2555) ด้วยเหตุนี้ อุตสาหกรรมสิ่งทอไทยจึงต้องพยายามปรับตัวเพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขัน โดยแนวทางหนึ่งที่สามารถกระทำได้อีกคือการประยุกต์ศาสตร์จากเดิมที่เน้นการแข่งขันด้านราคาไปสู่การแข่งขันด้านคุณภาพให้มากขึ้น การสร้างสมบัติพิเศษให้กับผลิตภัณฑ์ถือเป็นกลยุทธ์การสร้างแตกต่างที่จะช่วยดึงดูดผู้บริโภคกลุ่มใหม่และเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ได้ สิ่งทอเทคนิค (technical textile) ซึ่งมีนิยามว่าเป็นผลิตภัณฑ์สิ่งทอที่ผลิตขึ้นโดยเน้นประโยชน์การใช้งานเฉพาะด้านมากกว่าความ

สวยงาม (The Textile Institute, 1994) นับได้ว่าเป็นสิ่งทอสมัยใหม่ที่กำลังมีความสำคัญเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ในตลาดโลก และอาจเป็นทางเลือกใหม่ของประเทศไทยในการรักษาตลาดและเพิ่มศักยภาพในการส่งออกได้ ตัวอย่างของสิ่งทอเทคนิค ได้แก่ สิ่งทอเพื่องานอุตสาหกรรม สิ่งทอในยานยนต์ สิ่งทอทางการแพทย์ เป็นต้น

ด้วยเทคนิคการดัดแปรพื้นผิว เราสามารถพัฒนาสิ่งทอธรรมดาให้กลายเป็นวัสดุสิ่งทอเทคนิคที่มีสมบัติพิเศษตรงตามความต้องการได้ เช่น การพัฒนาผ้าให้มีสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมัน จะได้ผลิตภัณฑ์ผ้าที่ไม่ติดคราบสกปรกและสามารถทำความสะอาดได้ง่าย ดังนั้นนอกจากสามารถผลิตเป็นเครื่องนุ่งห่มได้แล้วยังเหมาะสำหรับงานที่ต้องสัมผัสสารเคมีหรือสิ่งสกปรกเป็นประจำ เช่น สายพานลำเลียงผลิตภัณฑ์อาหาร (conveyor belt) ใสกรองต่าง ๆ (filter) ในกรณีของผลิตภัณฑ์ผ้าปิดแผล หากมีสมบัติสะท้อนที่ดีจะไม่เกิดการติดกับบาดแผล สามารถลอกออกได้ง่ายโดยไม่ทำให้บาดแผลเสียหายเพิ่มเติม (Bahners and Textor, 2008) ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่ศึกษาการใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อพัฒนามสมบัติต่าง ๆ ของผ้า ได้แก่ สมบัติการสะท้อนน้ำหรือน้ำมัน (Yu *et al.*, 2007) การเพิ่มความทนไฟ (Alongi *et al.*, 2011) การต้าน

แบคทีเรียและรา (Mahltig *et al.*, 2004) การขับไล่แมลง (Tian, 2006) และการป้องกันรังสียูวี (Abidi *et al.*, 2007) เป็นต้น แต่ในบทความนี้จะนำเสนอเฉพาะการใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อตกแต่งสำเร็จผ้าให้สามารถสะท้อนน้ำหรือน้ำมันเท่านั้น โดยในลำดับแรกผู้เขียนจะกล่าวถึงพฤติกรรมการเปียกผิวของเส้นใยเสียก่อน

2. พฤติกรรมกาเปียกผิวของเส้นใย

เส้นใยแต่ละชนิดมีสมบัติความชอบน้ำ (hydrophobicity) แตกต่างกัน เส้นใยธรรมชาติ เช่น เส้นใยเซลลูโลส มีความชอบน้ำมาก ขณะที่เส้นใยสังเคราะห์ เช่น เส้นใยพอลิโพรพิลีน (polypropylene) และเส้นใยพอลิเอสเตอร์ (polyester) เป็นเส้นใยไม่ชอบน้ำ (hydrophobic fibers) เมื่อทำการทดสอบโดยหยดน้ำลงบนผ้าจะพบว่ามีมุมสัมผัส (contact angle) ของหยดน้ำมีค่ามากกว่า 90° เนื่องจากพื้นผิวของพอลิเมอร์ไม่ชอบน้ำมักถูกเติมไปด้วยหมู่แอลคิล (alkyl) หรือฟลูออโรแอลคิล (fluoroalkyl) ทำให้สภาพผิวของพื้นผิวดำ หรือกล่าวได้ว่ามีพลังงานอิสระที่พื้นผิวดำ ซึ่งยิ่งพลังงานอิสระที่พื้นผิวดำเท่าใด พื้นผิวนั้นก็จะยิ่งเปียกของเหลวต่าง ๆ ได้น้อยลง พลังงานอิสระที่พื้นผิวของหมู่ที่ไม่ชอบน้ำต่าง ๆ เรียงตามลำดับจากสูงไปต่ำได้ดังนี้ (Nishino *et al.*, 1999)



ดังนั้นการทำให้พื้นผิวที่สนใจเกิดความไม่ชอบน้ำ ย่อมทำได้โดยดัดแปรพื้นผิวให้อุดมด้วยหมู่เคมีจำพวกแอลคิล (alkyl-) หรือฟลูออโรแอลคิล (fluoroalkyl-)

ความสามารถในการเปียกของพื้นผิวของแข็งหนึ่งอาจแสดงได้ด้วยค่าแรงตึงผิววิกฤต (critical surface tension) ของพื้นผิวของแข็ง ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานอิสระที่พื้นผิว โดยพื้นผิวที่มีค่าพลังงานอิสระต่ำจะมี

ค่าแรงตึงผิววิกฤตต่ำด้วย ของเหลวจะต้องมีแรงตึงผิววิกฤตน้อยกว่าค่าแรงตึงผิววิกฤตของพื้นผิวของแข็งจึงจะสามารถเปียกพื้นผิวของแข็งนั้นได้อย่างทันทีทันใด (Shafirin and Zisman, 1967) ตารางที่ 1 แสดงค่าแรงตึงผิววิกฤตของโลหะ พอลิเมอร์ และออกไซด์ของสารอนินทรีย์บางตัว จะเห็นว่าพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene) หรือที่รู้จักกันในชื่อเทฟลอน (Teflon) นั้นมีค่าแรงตึงผิววิกฤตต่ำมาก เพราะมีหน่วยซ้ำชนิด $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ตลอดสายโซ่โมเลกุล จึงนิยมนำมาเคลือบพื้นผิวที่ต้องการให้มีความลื่นและเฉื่อยต่อสารเคมี เช่น การเคลือบกระดวยเทฟลอนจะทำให้เศษอาหารไม่ติดกระดวยและทำความสะอาดได้ง่าย โดยทั่วไปถือว่าพื้นผิวของผ้าที่จะสะท้อนน้ำได้ควรมีค่าแรงตึงผิววิกฤตต่ำกว่า 35 mN/m ส่วนพื้นผิวที่จะสะท้อนน้ำมันได้ควรมีค่าแรงตึงผิววิกฤตต่ำกว่า 20 mN/m (เนื่องจากน้ำมันมีค่าแรงตึงผิววิกฤตต่ำกว่าน้ำ) ดังนั้นโดยทั่วไปหมู่แอลคิลจะสะท้อนได้เฉพาะน้ำ ขณะที่หมู่ฟลูออโรแอลคิลจะสะท้อนได้ทั้งน้ำและน้ำมัน (Mittal, 2009)

ตารางที่ 1 ค่าแรงตึงผิววิกฤตของวัสดุบางชนิด (Arkles, 1997; Mittal, 2009)

วัสดุ	แรงตึงผิววิกฤต (mN/m)
พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน	18.5
พอลิโพรพิลีน	31.0
พอลิเอทิลีน	33.0
พอลิสไตรีน	34.0
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต	43.0
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูบะนาเทส)	91.0
แก้วโซดาไลม์ (สภาวะแห้ง)	47.0
อะลูมิเนียม (สภาวะแห้ง)	45.0
เหล็ก (สภาวะแห้ง)	46.0

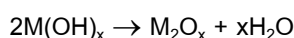
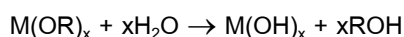
อย่างไรก็ตาม ในกรณีของวัสดุสิ่งทอนั้น การเปียกผิวนอกจากจะขึ้นกับค่าพลังงานอิสระที่พื้นผิวดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โครงสร้างของผ้าก็ยังเป็นสิ่งที่ต้องนำมาพิจารณาประกอบด้วย เนื่องจากภายในโครงสร้างผ้าจะมีช่องว่างมากมาย ได้แก่ ช่องว่างภายในเส้นใย (มักพบในเส้นใยธรรมชาติ) ช่องว่างระหว่างเส้นใย ช่องว่างภายในเส้นด้ายและระหว่างเส้นด้าย ช่องว่างที่เกิดจากโครงสร้างการถักทอ ช่องว่างเล็ก ๆ ในโครงสร้างผ้าจะก่อให้เกิดแรงเคปิลลารี (capillary force) ที่อาจดึงน้ำให้ซึมเข้าไปในโครงสร้างผ้าได้ นอกจากนี้พารามิเตอร์อื่น เช่น ขนาดเส้นด้าย (denier) และขนบนผิวผ้า (hariness) ล้วนมีผลต่อพฤติกรรมการเปียกของผ้าทั้งสิ้น ในการทดสอบสมบัติการสะท้อนน้ำในสิ่งทอ มีทั้งการวัดมุมสัมผัส (contact angle) การวัดปริมาณน้ำที่ถูกผ้าดูดซับ (water uptake) ภายหลังแช่ผ้าในน้ำ และภายหลังการสเปรย์ผ้าด้วยน้ำ (spray test) (Mahltig and Textor, 2008)

ในการใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อเคลือบผิวผ้าเพื่อให้สะท้อนน้ำหรือน้ำมันได้นั้น จะยังคงใช้หลักการไม่ชอบน้ำของสารเคมีที่ได้กล่าวมาเบื้องต้น โดยทำการปรับสมบัติของชั้นเคลือบที่สังเคราะห์จากกระบวนการให้มีสภาพขั้วต่ำเพื่อลดพลังงานอิสระที่พื้นผิว

3. ทฤษฎีเกี่ยวกับกระบวนการโซลเจลโดยสังเขป

Segal (1989) ได้ให้ความหมายของกระบวนการโซลเจลไว้ว่าเป็นกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์ออกไซด์ของสารอนินทรีย์ โดย “โซล (sol)” หมายถึงอนุภาคของแข็งที่เป็นคอลลอยด์กระจายตัวอยู่ในของเหลวอย่างมีเสถียรภาพ ส่วน “เจล (gel)” หมายถึงของแข็งที่มีโครงสร้างร่างแหใน 3 มิติ และเต็มไปด้วยรูพรุนในกระบวนการโซลเจลนั้น เมื่ออนุภาคคอลลอยด์ใน “โซล” เกิดการพอลิ

เมอไรเซชัน (polymerization) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) จะได้ของแข็งที่มีรูพรุนที่เรียกว่า “เจล” จึงเป็นที่มาของชื่อกระบวนการนั่นเอง กระบวนการโซลเจลนี้สามารถใช้เคลือบผิววัสดุต่าง ๆ ได้มากมายโดยอาศัยเทคนิคการเคลือบผิวทั่วไป ตัวอย่างวัสดุที่สามารถปรับปรุงสมบัติด้วยกระบวนการโซลเจลได้ คือ แก้ว ไม้ พลาสติก กระดาษ โลหะ และสิ่งทอ เป็นต้น (Mahltig and Textor, 2008) ข้อดีของกระบวนการโซลเจลคือทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ และปรับปรุงโครงสร้างได้หลากหลาย สามารถควบคุมอนุภาคหรือชั้นของออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ให้มีขนาดระดับนาโนได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ สารตั้งต้นที่ใช้ สารเติมแต่ง และสภาวะที่ทำการทดลอง (Falaize *et al.*, 1999) สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซลเจลมักเป็นพวกอัลคอกไซด์ของโลหะหรือกึ่งโลหะ ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปได้เป็น $M(OR)_x$ เมื่อ M คือโลหะหรือกึ่งโลหะ R คือ alkyl group และ x เป็น valence state ของโลหะหรือกึ่งโลหะนั้น ปฏิกิริยาโดยรวมเกิดขึ้นดังนี้



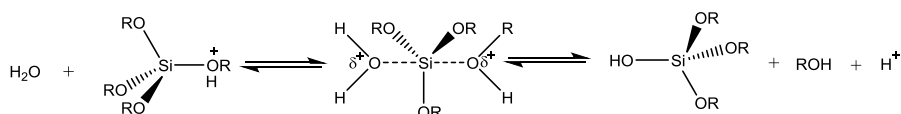
จะเห็นว่าผลลัพธ์ที่ได้ที่เกิดจากปฏิกิริยานี้คือแอลกอฮอล์ ROH ที่สามารถระเหยออกไปได้

สารตั้งต้นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมากคือสารจำพวกอัลคอกซีไซเลน (alkoxysilane) ซึ่งเป็นสารประกอบไซเลนที่มีพันธะ Si-O-R โดย -R เป็นหมู่อัลคิล ตัวอย่าง เช่น tetraethyl orthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$) เรียกโดยย่อว่า TEOS เป็นสารที่ศึกษากันมากที่สุดเนื่องจากสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย และมีราคาถูก ในกระบวนการโซล-เจลของสารประเภทนี้สามารถใช้กรดหรือเบสเพื่อเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันก็ได้ แต่ในระบบจะต้องมีน้ำซึ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการไฮโดร

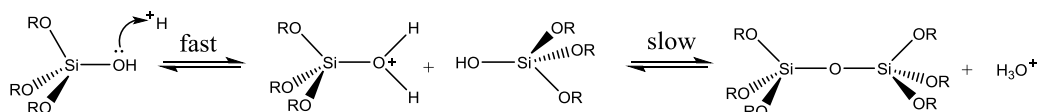
ไลซิส และอาจผสมแอลกอฮอล์เพื่อช่วยในการละลายสารตั้งต้น ในกระบวนการโซลเจลที่เร่งปฏิกิริยาด้วยกรด จะได้เจลที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่พอลิเมอร์เส้นตรงยาวพันกัน ขณะที่การเร่งปฏิกิริยาด้วยเบสจะได้โครงสร้างเจลที่มีช่องว่างขนาดใหญ่อยู่ระหว่างอนุภาคที่ยึดติดกัน (Wright and Sommerdijk, 2001)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นในกระบวนการโซลเจลของสารอัลคอกซีไฮเลนสรุปได้ดังรูปที่ 1 เมื่อไฮอัลคอกซีไฮเลนเป็นสารตั้งต้นผลิตภัณฑ์ที่ได้คือซิลิกา (SiO_2) (รูปที่ 2) ที่มีโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) และมีรูพรุน (porous)

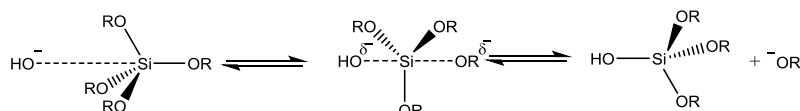
Acid-catalyzed hydrolysis



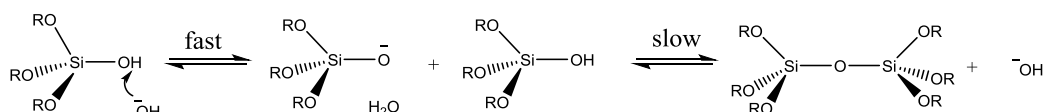
Acid-catalyzed condensation



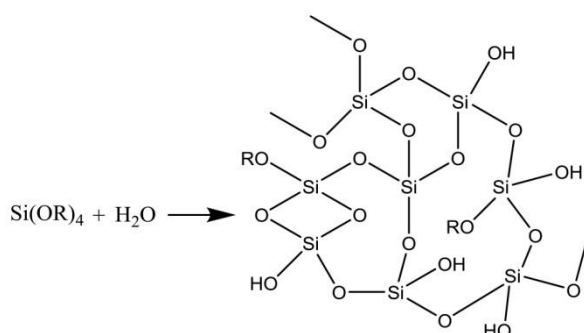
Base-catalyzed hydrolysis



Base-catalyzed condensation

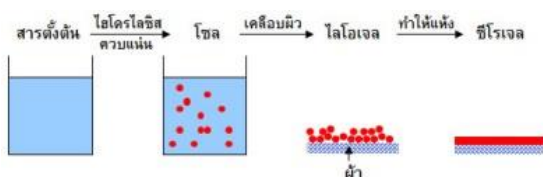


รูปที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและความแน่นของสารประกอบอัลคอกซีไซเลน (ดัดแปลงจาก Wright and Sommerdijk, 2001)



รูปที่ 2 โครงสร้างซิลิกา (SiO_2) ซึ่งได้จากไฮโดรไลซิสและควบแน่นของสารประกอบอัลคอกซิลไซเลน

การเคลือบผิวผ้าด้วยกระบวนการโซลเจล นั้น มีขั้นตอนหลัก 3 ขั้นตอน (รูปที่ 3) ดังนี้



รูปที่ 3 ขั้นตอนหลักในการเคลือบผ้าผืนด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น (ดัดแปลงจาก Mahltig and Textor, 2008)

3.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่นของสารตั้งต้น ทำให้ได้ “โซล (sol)” ขั้นนี้ในระบบจะประกอบด้วยอนุภาคคอลลอยด์กระจายตัวในตัวทำละลาย

3.2 ทำการเคลือบผิวผ้าด้วยโซล โดยใช้เทคนิคที่เหมาะสม เช่น การจุ่มอัด (padding) การสเปรย์ (spraying) หรือการใช้มีดปาด (knife coating) ในขั้นนี้อนุภาคคอลลอยด์จะเริ่มรวมตัวกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติบนผิวผ้า แต่ยังมีตัวทำละลายตกค้างอยู่ภายในโครงสร้าง เรียกว่า “ไลโอเจล (lyogel)”

3.3 การอบแห้ง สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องหรือสูงกว่านั้น แต่ต้องเป็นอุณหภูมิที่ผ้าสามารถทนได้ (โดยปกติสิ่งทอทั่วไปจะทนอุณหภูมิได้ไม่เกิน 200 °C) ในขั้นนี้ตัวทำละลายจะถูกระเหยออกไปและมีปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างอนุภาคคอลลอยด์เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยออกไปทั้งหมด โครงสร้างร่างแหและมีรูพรุนที่ไม่มีตัวทำละลายแล้วนี้เรียกว่า “ซีโรเจล (xerogel)” ซึ่งมีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มบาง ๆ ที่เคลือบบนผิวผ้า

ชั้นฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์อาจมีพื้นผิวที่ขรุขระในระดับต่าง ๆ กันขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง

ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้น อัตราส่วนขององค์ประกอบในระบบ ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวทำละลาย ขั้นตอนและสภาวะในการสังเคราะห์ที่เลือกใช้ (Shang *et al.*, 2005)

อย่างไรก็ตาม ผ้าที่ได้จากการตกแต่งสำเร็จด้วยสารตั้งต้น TEOS เพียงอย่างเดียว จะยังไม่สามารถแสดงสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมันได้ หากต้องการให้แสดงสมบัติดังกล่าวจะต้องมีการปรับกระบวนการโซลเจลให้แตกต่างไปจากปกติ ดังที่จะได้กล่าวต่อไป

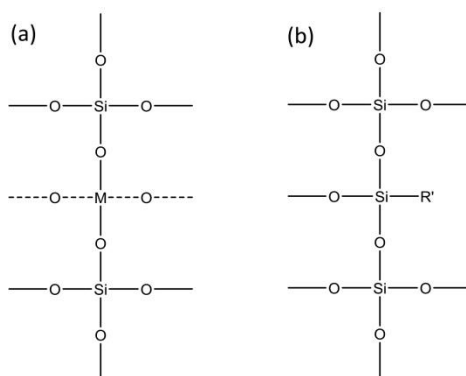
4. การดัดแปรกระบวนการโซลเจลเพื่อเพิ่มสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมันให้กับผ้า

การเพิ่มสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมันให้กับผ้าด้วยกระบวนการโซลเจลนั้นได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางและมีรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องอย่างมาก โดยเฉพาะในส่วนของการใช้สารประกอบอัลคอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้น ผ้าที่มีการศึกษามีทั้งโครงสร้างผ้าถัก (Daoud *et al.*, 2004; Daoud *et al.*, 2006) และผ้าทอ (Yu *et al.*, 2007; Mahltig and Fischer, 2010) ชนิดของผ้าที่ศึกษา ได้แก่ ผ้าฝ้าย (Pipatchanchai and Srikulkit, 2007; Roe and Zhang, 2009; Chen *et al.*, 2010; Textor and Mahltig, 2010; Periolatto *et al.*, 2013) ผ้าวิสโคส (Mahltig and Fischer, 2010) ผ้าไนลอน (Mahltig and Böttcher, 2003; Mahltig *et al.*, 2005; Mahltig and Fischer, 2010) ผ้าพอลิเอสเตอร์ผสมฝ้าย (Mahltig and Böttcher, 2003; Textor and Mahltig, 2010; Zhu *et al.*, 2011) ผ้าพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) (Bae *et al.*, 2010) ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นผ้าสะท้อนน้ำ หรือในบางงานวิจัยสามารถพัฒนาให้แสดงสมบัติสะท้อนน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) และสะท้อนน้ำมันได้ด้วย

ในการที่จะตัดแปรผิวผ้าให้มีสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมันได้นั้น จำเป็นต้องทำการตัดแปรที่กระบวนการโซลเจล เพื่อให้ได้ผลิตผลเป็นชั้นเคลือบสภาพขั้วต่าบนผิวผ้า ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 วิธีการ คือ

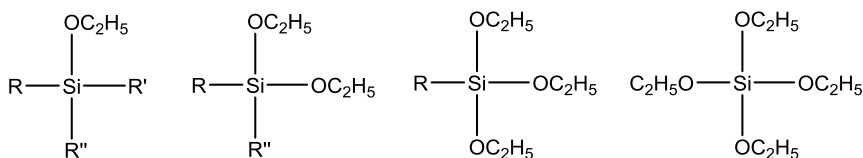
4.1 ใช้สารตั้งต้นของกระบวนการโซลเจลที่มีสมบัติพิเศษที่ต้องการ โดยสมบัติพิเศษนั้นเกิดจากโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นเอง ซึ่งอาจทำได้โดยใช้แอลคอกไซด์ของโลหะชนิดอื่นมาผสมกับสารตั้งต้นอัลคอกซีไซเลน เมื่อเกิดปฏิกิริยาควบแน่น สารทั้งสองจะสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink) กัน ทำให้อะตอมของโลหะชนิดอื่นนั้นกลายเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างซีโรเจลได้ ดังรูปที่ 4a หรืออาจใช้ออนุพันธ์ของอัลคอกซีไซเลนที่มีบางพันธะเป็น Si-C สารอนุพันธ์เหล่านี้เรียกว่าออร์แกโนไซเลน (organosilane) ออร์แกโนไซเลนที่เลือกใช้ต้องมีหมู่ฟังก์ชันหรือโมเลกุลสารที่ต้องการ (รูปที่ 4b) เช่น ต้องมีหมู่ฟลูออโรอัลคิล (fluoro-alkyl) เพื่อให้ซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติสะท้อน

น้ำและน้ำมัน จำนวนพันธะโคเวเลนต์ของ Si มีได้ตั้งแต่ 1 ถึง 4 โดยจำนวนหมู่แอลคอกซีที่มีในโมเลกุลจะเท่ากับจำนวนพันธะโคเวเลนต์สูงสุดที่ไซเลนตัวนั้นสามารถควบแน่นกับไซเลนตัวอื่น ๆ ได้ (รูปที่ 5)



M = Al, Ti, Zr, etc. R = alkyl, fluoroalkyl, epoxyalkyl, dye, etc.

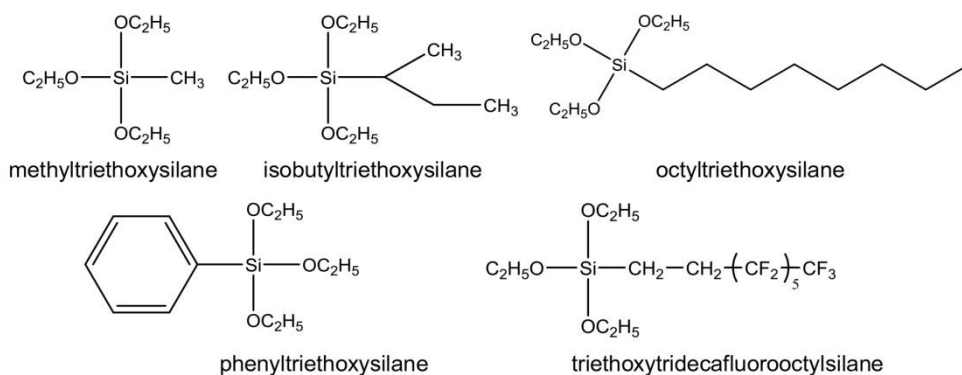
รูปที่ 4 ผลิตภัณ์ที่ได้จากการควบแน่นเมื่อใช้สารตั้งต้นแบบต่าง ๆ (a) ผสมอัลคอกไซด์ของโลหะชนิดอื่น ๆ ($M(OR)_n$) และ (b) ผสมออร์แกโนไซเลน ($R'-Si(OR)_3$)



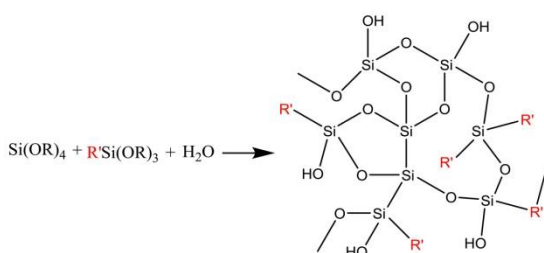
รูปที่ 5 ตัวอย่างสารตั้งต้นไซเลนที่มีจำนวนหมู่แทนที่อัลคอกซีต่าง ๆ กัน

จากรูปที่ 6 หมู่แอลคอกซีในสารตั้งต้นจะหลุดออกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหรือปฏิกิริยาการควบแน่น แต่หมู่แทนที่ชนิดอัลคิลหรือฟลูออโรอัลคิลจะไม่สามารถหลุดจากสารตั้งต้นได้เนื่องจากไม่ใช่หมู่หลุดออก (leaving group) ที่ดี หมู่แทนที่ทั้งสองประเภทหลังนี้จึงยังติดอยู่ในโครงสร้างของฟิล์มซีโรเจลที่เกิดขึ้น และทำให้พื้นผิวผ้าที่ชั้นฟิล์มดังกล่าวเคลือบอยู่แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำ (Mahlitig and Böttcher, 2003; Daoud *et al.*, 2004; Daoud *et al.*, 2006) ที่น่าสนใจคือมีรายงานว่าผลการผสม

อัลคิลไตรอัลคอกซีไซเลน (alkyl trialkoxysilane) เพียง 0.5 % w/w ของสารตั้งต้นไซเลนทั้งหมดก็เพียงพอที่จะทำให้ผ้าแสดงสมบัติสะท้อนน้ำได้ โดยให้เหตุผลว่าแม้จะใช้ปริมาณออร์แกโนไซเลนต่ำ แต่เมื่อได้รับความร้อนส่วนที่เป็นหมู่อัลคิลหรือฟลูออโรอัลคิลจะสามารถจัดตัวปกคลุมพื้นผิวของแข็งเพื่อลดพลังงานอิสระของพื้นผิวนั้น (Fabbri *et al.*, 2006) ตัวอย่างสารตั้งต้นไซเลนไม่ชอบน้ำแสดงไว้ในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ตัวอย่างสารไฮเลนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

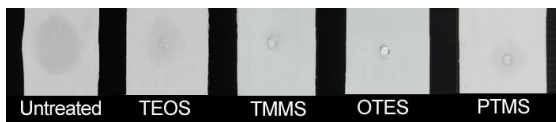


รูปที่ 6 ตัวอย่างผลิตผลของปฏิกิริยาในกระบวนการโซลเจลเมื่อผสมออร์แกโนไฮเลน

Mahlitg และคณะ (2005) รายงานว่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิวผ้าจะเพิ่มขึ้นตามความยาวของหมู่อัลคิลในโครงสร้างของสารตั้งต้นไฮเลน โดยมุมสัมผัสจะสูงที่สุดที่ประมาณ 100° และค่าการดูดน้ำ (water uptake) จะต่ำที่สุด เมื่อหมู่อัลคิลมีความยาวตั้งแต่ 12 คาร์บอนขึ้นไป Mahlitz and Böttcher (2003) รายงานสมบัติสะท้อนน้ำของผ้าไนลอนและผ้าพอลิเอสเตอร์ผสมผ้าที่ตกแต่งด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้สารตั้งต้น TEOS ร่วมกับสารประกอบออร์แกโนไฮเลนที่มีหมู่อัลคิลความยาวต่าง ๆ ผลการวิจัยพบว่าผ้าอาจสูญเสียสมบัติการสะท้อนน้ำไปเมื่อผ่านการซัก ซึ่งต้องนำไปให้ความร้อนที่ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงจะสามารถทำให้สมบัติสะท้อนน้ำกลับคืนมาได้ บางส่วนอันเนื่องจากการจัดเรียงตัวใหม่ของหมู่อัลคิล ยกเว้นแต่กรณีใช้สารออร์แกโนไฮเลน

ชนิด hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) ซึ่งสมบัติสะท้อนน้ำไม่ค่อยได้รับผลกระทบจากการซัก ผู้วิจัยจึงสรุปว่าสารตั้งต้นออร์แกโนไฮเลนชนิด HDTMS เป็นสารที่อาจใช้ทดแทนสารประกอบที่มีฟลูออรีน ในการพัฒนาผ้าสะท้อนน้ำด้วยกระบวนการโซลเจลได้

รูปที่ 8 เป็นตัวอย่างที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการของผู้วิจัย โดยตกแต่งสำเร็จผ้าฝ้ายด้วยสารตั้งต้น TEOS ร่วมกับออร์แกโนไฮเลนชนิดต่าง ๆ ที่ 0.5 % v/v และอบที่ 120°C เป็นเวลา 5 นาที จะเห็นได้กระบวนการโซลเจลไม่ทำให้สีของผ้าเปลี่ยนแปลง ผ้าฝ้ายที่ไม่ผ่านการตกแต่งสำเร็จจะเปียกน้ำทันที โดยหยดน้ำจะซึมหายไปอย่างรวดเร็ว แต่ผ้าฝ้ายที่ผ่านการตกแต่งสำเร็จด้วย TEOS จะสังเกตเห็นหยดน้ำค่อย ๆ ซึมลงในผ้า โดยมีมุมสัมผัส $87 \pm 2^\circ$ ตัวอย่างที่ใช้ TEOS ผสมกับสารออร์แกโนไฮเลนชนิดอื่น ๆ ได้แก่ octyltriethoxysilane (OTES) หยดน้ำจะยังคงอยู่บนผ้า ขณะที่ phenyltrimethoxysilane (PTMS) และ trimethoxymethylsilane (TMMS) จะเห็นการซึมเปียกเล็กน้อย มุมสัมผัสของหยดน้ำบนตัวอย่างมีค่าเท่ากับ $138 \pm 5^\circ$, $120 \pm 5^\circ$ และ $121 \pm 4^\circ$ ตามลำดับ

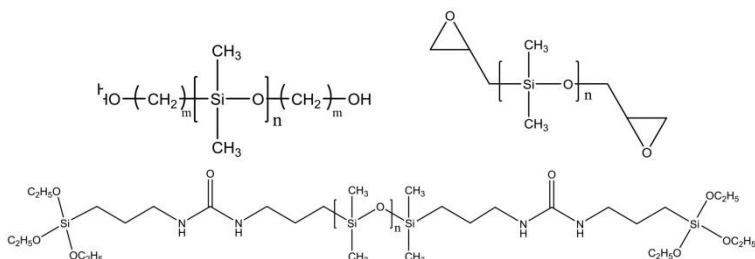


รูปที่ 8 ผลการหยดน้ำมันตัวอย่างผ้าฝ้ายขาวที่ไม่ได้ตกแต่งสำเร็จ (untreated) และผ้าฝ้ายที่ผ่านการตกแต่งสำเร็จด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้ tetraethyl orthosilicate (TEOS) ผสมกับออร์แกโนซิลเลนต่าง ๆ ที่ 0.5 % v/v ได้แก่ trimethoxymethylsilane (TMMS), octyltriethoxysilane (OTES) และ phenyltrimethoxysilane (PTMS)

Mahlitig และ Textor (2008) ได้เสนอว่าสารตั้งต้นแต่ละชนิดให้การกีดขวางของผ้าไม่เท่ากัน โดยหมู่แอลคิลจะช่วยลดการแตกตัวของชั้นฟิล์มซีโรเจล ให้ความยืดหยุ่นกับชั้นฟิล์มและช่วยเพิ่มการกีดขวางของผ้า เนื่องจากหมู่แอลคิลสามารถเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับโครงสร้างซีโรเจล

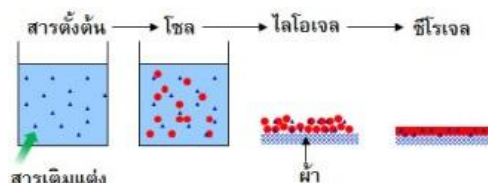
Yu และคณะ (2007) ศึกษาการปรับผิวผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยอนุภาคซิลิกา ด้วยการเคลือบทับด้วยโซลที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นซิลเลนชนิด perfluorooctylated quaternary ammonium silane พบว่าผ้าที่ได้แสดงสมบัติสะท้อนน้ำและน้ำมันด้วยมุมสัมผัสกับน้ำที่ 145° มุมสัมผัสกับน้ำมัน 131° (ทดสอบด้วย CH_2I_2)

4.2 เติมสารเติมแต่ง (additive) ที่มีสมบัติที่ต้องการลงในสารละลายตั้งต้น (รูปที่ 9) หรือเมื่ออยู่ในสภาวะโซลแล้วก็ได้ สารเติมแต่งอาจเป็นสาร



โมเลกุลเล็ก (simple molecule) โอลิโกเมอร์ (oligomer) หรือพอลิเมอร์ (polymer) เป็นต้น ในทางปฏิบัตินั้นไม่มีข้อจำกัดในการเลือกสารเติมแต่งตราบนเท่าที่ไม่ทำให้โซลสูญเสียเสถียรภาพ

ตัวอย่างหนึ่งของการใช้สารเติมแต่งไม่ชอบน้ำคือการผสมพอลิไซลอกเซน (polysiloxane) เข้ากับโซลเพื่อตกแต่งสำเร็จผ้า แต่ปัญหาที่พบคือพอลิไซลอกเซนมีการแยกตัวออกจากน้ำในระบบ ดังนั้นหลักในการเลือกใช้พอลิไซลอกเซนจึงต้องเลือกให้มีโครงสร้างโมเลกุลบางส่วนมีสภาพขั้วอยู่บ้าง ทั้งนี้เพื่อช่วยให้สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับโซลได้ Fie และคณะ (2007) และ Vince และคณะ (2006) รายงานการใช้ diureapropyltriethoxysilane เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการโซลเจล ผู้วิจัยเสนอว่าหมู่ยูเรียเป็นหมู่ที่เพิ่มการละลายน้ำ ขณะที่หมู่แอลคอกซีทำหน้าที่ช่วยให้เกิดการเชื่อมขวางกับสารตั้งต้นอื่นในระบบ ตัวอย่างของพอลิไซลอกเซนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมเป็นดังรูปที่ 10



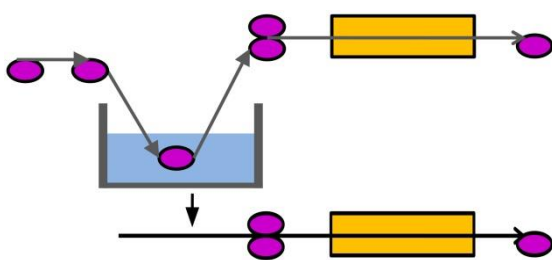
รูปที่ 9 ขั้นตอนหลักในการดัดแปรกระบวนการโซลเจลเพื่อเพิ่มสมบัติสะท้อนน้ำหรือน้ำมันให้กับผ้าด้วยการใช้สารเติมแต่ง (ดัดแปลงจาก Mahlitz and Textor, 2008)

รูปที่ 10 ตัวอย่างสารพอลิไซลอกเซนที่สามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในกระบวนการโซลเจลเพื่อปรับผิวผ้าให้มีสมบัติสะท้อนน้ำ

Mahlitig และ Böttcher (2003) รายงานผลการใช้พอลิไซลอกเซนเป็นสารเติมแต่งในโซลว่าช่วยให้ผ้าไนลอนและผ้าพอลิเอสเตอร์ผสมฝ้ายแสดงสมบัติสะท้อนน้ำ (มุมสัมผัสประมาณ 120°) แต่การศึกษาพบว่าต้องพึงพาการให้ความร้อนจึงจะได้สมบัติสะท้อนน้ำกลับคืนมาภายหลังการซัก

5. เทคนิคการตกแต่งสำเร็จผ้าด้วยกระบวนการโซลเจล

การเคลือบผิวผ้าด้วยกระบวนการโซลเจลสามารถทำได้โดยใช้วิธีการตกแต่งสำเร็จที่มีอยู่แล้วในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เช่น การจุ่มเคลือบ (dipping) การจุ่มอัด (padding) หรือการสเปรย์ (spraying) (Mahlitig and Textor, 2008) โดยเลือกใช้โซลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลักและจำกัดการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ให้น้อยที่สุด หลีกเลี่ยงตัวทำละลายที่ไวไฟ ระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบมากต้องอาศัยการกวนอย่างรุนแรงเพื่อไม่ให้โซลเสียเสถียรภาพ สำหรับกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องในอุตสาหกรรม ความเข้มข้นของโซลที่ใช้ไม่ควรเกิน 50 กรัมต่อลิตร เทคนิคการตกแต่งสำเร็จแบบต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 11 (Lutz, 2006)



รูปที่ 11 เทคนิคการตกแต่งสำเร็จแบบจุ่มอัดและแบบสเปรย์ (ดัดแปลงจาก Mahlitz and Textor, 2008)

การจุ่มอัดเป็นการจุ่มสารผ้าลงในสารเคมีที่ต้องการ และส่งผ้าที่เปียกผ่านลูกกลิ้งคู่เพื่อบีบเอา

ของเหลวส่วนเกินออก ซึ่งมีข้อดีคือแรงบีบอัดทำให้สารเคมีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเนื้อผ้า และช่วยลดปริมาณของเหลวที่ต้องระเหยออกเพื่อให้ผ้าแห้ง จึงเป็นการประหยัดพลังงานและเวลาที่ต้องใช้ในการอบผ้า ส่วนเทคนิคการพ่นเคลือบนั้นเหมาะสำหรับกรณีที่ต้องการปรับปรุงสมบัติของหน้าผ้าเพียงด้านเดียว เช่น เมื่อต้องการให้ผ้าแสดงสมบัติสะท้อนน้ำเพียงด้านเดียว ทั้งวิธีจุ่มอัดและวิธีพ่นเคลือบให้ความแม่นยำในการควบคุมความหนาของชั้นซีโรเจลที่ดีกว่าการจุ่มเคลือบธรรมดาด้วยการปรับปริมาณและความเข้มข้นของโซลที่ใช้ (Mahlitz and Textor, 2008)

6. การเพิ่มความคงทนของชั้นฟิล์มซีโรเจลบนผิวผ้า

6.1 การเชื่อมขวาง (crosslink)

เพื่อให้สารเคลือบผิวซีโรเจลติดอยู่บนผ้าได้คงทนยิ่งขึ้น สามารถทำได้โดยการเชื่อมขวางระหว่างชั้นซีโรเจลกับผิวของเส้นใย ซึ่งสารตั้งต้นที่มีหมู่อีพอกซี (epoxy) อะมิโน (amino) หรือ เมทาคริลิก (methacrylic) (Nass, 1990; Trepte *et al.*, 2000; Schottner, 2001) ดังตัวอย่างในรูปที่ 12 สารตั้งต้นจะมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับเส้นใยรวมไปกับการเกิดซีโรเจลได้ เช่น หมู่อีพอกซีอาจเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ของเส้นใยเซลลูโลส หรือหมู่อะมิโนบนเส้นใยโปรตีนได้ ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ บนเส้นใย เป็นดังตารางที่ 2

Daoud และคณะ (2004; 2006) สังเคราะห์โซลในตัวกลางน้ำจากสารตั้งต้น HDTMS, TEOS และ (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) โดยมีกรด HCl ช่วยเร่งปฏิกิริยา นำโซลที่ได้เคลือบบนผ้าฝ้ายด้วยวิธีการจุ่มอัด และทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่ 120°C

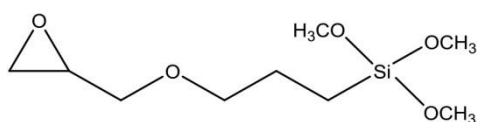
นาน 1 ชั่วโมง พบว่าผ้าฝ้ายที่ได้สะท้อนน้ำด้วยมุมสัมผัส 141° ดูดซับน้ำ 3 % และเมื่อผ่านการซัก 30 ครั้ง มุมสัมผัสลดเหลือ 105° ส่วนการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 17 % ซึ่งโดยรวมถือว่ายังมีความคงทนต่อการซักดี ผู้วิจัยสรุปว่า GPTMS ทำหน้าที่เป็น

สารเชื่อมขวางเพิ่มการยึดติดระหว่างโซลเจลกับผ้าฝ้าย ทำให้ความคงทนต่อการซักดีขึ้น นอกจากนี้ การเคลือบผิวกระทบต่อความแข็งแรงและการซึมผ่านของอากาศของผ้าเพียงเล็กน้อย

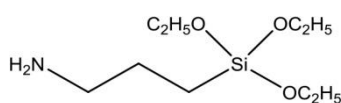
ตารางที่ 2 หมู่ฟังก์ชันของเส้นใยที่สำคัญ (Mahlitg and Textor, 2008)

ชนิดเส้นใย	หมู่ฟังก์ชัน	*ลักษณะความชอบน้ำ
ฝ้าย	-OH	ชอบน้ำ
ขนสัตว์	-OH/ -NH ₂	ชอบน้ำ
พอลิเอสเทอร์	หมู่ฟังก์ชันอยู่เฉพาะปลายสายโซ่ -COOH, -OH	ค่อนข้างไม่ชอบน้ำ
พอลิเอไมด์/อะรามิด	หมู่ฟังก์ชันอยู่เฉพาะปลายสายโซ่ -NH ₂ , -OH	ชอบน้ำ
พอลิอะคริโลไนไทรล์	-CN	ชอบน้ำ
พอลิโอเลฟิน	-	ไม่ชอบน้ำอย่างมาก

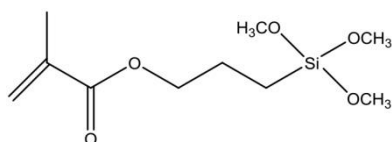
*เปรียบเทียบในกลุ่มสิ่งทอ



(3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane



(3-aminopropyl)triethoxysilane



3-methacryloxypropyltrimethoxysilane

รูปที่ 12 ตัวอย่างโครงสร้างโมเลกุลของไฮเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันสำหรับการปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

Huang และคณะ (2011) ศึกษาผลของโครงสร้างสารเชื่อมขวางชนิดกรดพอลิคาร์บอกซิลิก

(polycarboxylic acid) ที่มีโครงสร้างต่างกัน 9 ชนิด ในการเพิ่มความคงทนต่อการซักของชั้นซิลิกาสะท้อนน้ำบนผ้าฝ้าย คณะผู้วิจัยใช้สารตั้งต้นไฮเลนชนิด HDTMS กรดพอลิคาร์บอกซิลิกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NaH_2PO_2 และ HCl ในตัวกลางน้ำ การเคลือบผิวผ้าฝ้ายทำโดยเทคนิคการจุ่มอัด จากนั้นอบแห้งที่ 80°C เป็นเวลา 8 นาที และกระตุ้นปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่ 170°C 2 นาที ผลการทดสอบการสะท้อนน้ำด้วยการวัดมุมสัมผัส การสเปรย์ผ้าด้วยน้ำ และการต่อต้านการแทรกซึมของน้ำ (hydrostatic pressure test) ผู้วิจัยสรุปว่าสารเชื่อมขวางที่ดีควรมีระยะระหว่างหมู่กรดคาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) ห่างกันไม่ต่ำกว่า 3 คาร์บอน เพื่อให้มีระยะทางเพียงพอสำหรับการเชื่อมขวางระหว่างซิลิกากับเส้นใย และเนื่องจากหมู่กรดคาร์บอกซิลิกเป็นส่วนที่เกิดการเชื่อมขวาง สารเชื่อมขวางจึงควรมีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกจำนวนมากจึงจะให้ผลความคงทนต่อการซักที่ดี ผู้วิจัยสรุปว่า

1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) (ระยะห่าง 4 คาร์บอน หมู่เชื่อมขวาง 4 หมู่) ให้ผลความคงทนต่อการซักที่ดีที่สุด ด้วยมุมสัมผัส 137.6° ก่อนการซัก และ 94.2° หลังการซัก 30 ครั้ง

6.2 การให้ความร้อน (heat treatment)

การใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อปรับผิวผ้าให้สะท้อนน้ำนั้นต้องอาศัยความร้อนช่วยให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสารเคลือบกับเส้นใยอย่างเพียงพอ เพื่อให้ชั้นฟิล์มที่เคลือบผิวติดทน ไม่หลุดออกเมื่อผ่านการซัก นอกจากนี้ ความร้อนยังช่วยผลักดันให้หมู่เคมีที่ไม่ชอบน้ำ จัดเรียงตัวปกคลุมด้านบนของผิวผ้าได้ Mahlitig และ Textor (2008) แนะนำให้ใช้อุณหภูมิประมาณ 120°C ในการอบผ้าภายหลังการเคลือบ แต่ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงความทนต่ออุณหภูมิของเส้นใยด้วย ซึ่งเส้นใยอินทรีย์โดยทั่วไปไม่สามารถทนอุณหภูมิเกิน 200°C ได้ Abdelmouleh และคณะ (2002) ทดสอบผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสารประกอบไซเลนหลายชนิดกับเส้นใยเซลลูโลสชนิดไมโครคริสตัล (microcrystalline) และพบหลักฐานว่าการให้ความร้อนที่ 110°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถทำให้เกิดพันธะโคเวเลนต์เชื่อมระหว่างเซลลูโลสกับสารประกอบไซเลนได้ ต่อมา Gao และคณะ (2009) สามารถพัฒนาผ้าฝ้ายสะท้อนน้ำยิ่งยวดด้วยวิธีการเคลือบผิวผ้าฝ้ายด้วยอนุภาคซิลิกาตามด้วยการจุ่มอัดด้วย HDTMS ที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วพบว่าผ้าฝ้ายที่ผ่านการเคลือบทั้งสองกระบวนการเมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีมุมสัมผัสกับน้ำสูงถึง 155.1° และเมื่อผ่านการซัก 30 ครั้ง ผ้าที่ได้ยังคงมีสมบัติสะท้อนน้ำด้วยมุมสัมผัสมากกว่า 90° ซึ่งผู้วิจัยเสนอว่าความคงทนต่อการซักเป็นผลจากการเกิดพันธะเคมีระหว่างอนุภาคซิลิกากับเส้นใยเซลลูโลสนั่นเอง

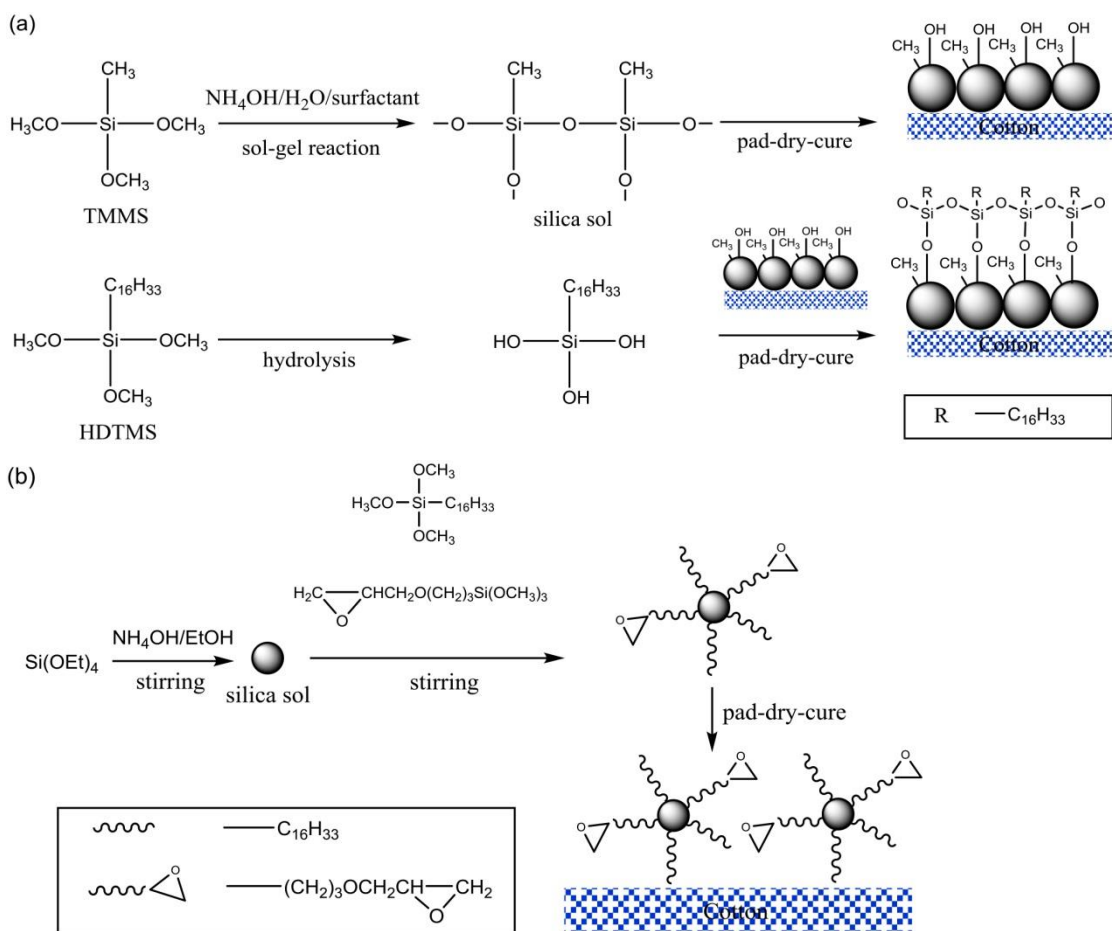
7. การพัฒนาผ้าสะท้อนน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) ด้วยกระบวนการโซลเจล

พื้นผิวที่สะท้อนน้ำดีมากอาจให้มุมสัมผัสกับน้ำมากกว่า 150° และเราเรียกพื้นผิวเช่นนี้ว่าพื้นผิวสะท้อนน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) มีงานวิจัยหลายชิ้นที่ประสบความสำเร็จในการพัฒนาผ้าสะท้อนน้ำยิ่งยวด โดยผู้วิจัยมักอาศัยหลักการสร้างพื้นผิวผ้าให้มีความขรุขระเชิงลำดับชั้น (hierarchical structure) นั่นคือมีความขรุขระทั้งในระดับไมโครเมตรและระดับนาโนเมตร และปกคลุมด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (Hoefnagels *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2011) กระบวนการโซลเจลสามารถปรับพื้นผิวผ้าให้มีลักษณะดังกล่าวได้ด้วยเทคนิควิธีไม่ซับซ้อน ดังนี้

กระบวนการแบบสองขั้นตอน ทำโดยการเคลือบผ้าด้วยโซลจากสารตั้งต้นอัลคอกซีไซเลน จะได้อนุภาคซิลิกาติดบนผิวผ้าทำให้เกิดความขรุขระเนื่องจากอนุภาคยังไม่แสดงสมบัติสะท้อนน้ำที่ดีพอ จึงต้องมีขั้นตอนการดัดแปรพื้นผิวทั้งระบบให้อุดมด้วยหมู่เคมีที่ไม่ชอบน้ำอีกขั้นตอนหนึ่ง ตัวอย่าง ดังรูปที่ 13a ซึ่ง Xu และคณะ (2011) ทำการจุ่มอัดผ้าฝ้ายด้วยโซลซึ่งสังเคราะห์จาก TMMS ผสมสารลดแรงตึงผิวและเร่งปฏิกิริยาด้วยเบส NH_4OH โดยมีน้ำเป็นตัวกลาง จากนั้นจึงนำผ้าที่เคลือบด้วยโซลและอบแห้ง แล้วเคลือบทับด้วย HDTMS เพื่อปรับพื้นผิวให้อุดมด้วยหมู่อัลคิล ($-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) ที่ไม่ชอบน้ำ สุดท้ายจึงทำการให้ความร้อนที่ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผ้าฝ้ายที่ได้สะท้อนน้ำด้วยมุมสัมผัส 151.9° (ปริมาตรหยดน้ำ 5 ไมโครลิตร) และหยดน้ำสามารถกลิ้งบนพื้นผิวได้ด้วยมุมเอียงพื้นผิว (roll-off angle) ประมาณ 13° (ปริมาตรหยดน้ำ 15 ไมโครลิตร) แต่งานงานวิจัยนี้ไม่ได้แสดงผลทดสอบความคงทนของสมบัติสะท้อนน้ำต่อการซัก อีก

งานวิจัยหนึ่งโดย Hoefnagels และคณะ (2007) สังเคราะห์อนุภาคซิลิกาบนผ้าฝ้ายจากกระบวนการโซลเจลและเพิ่มหมู่อะมิโนที่ผิวด้วย 3-amino propyl-triethoxysiloxane จากนั้นจึงเคลือบทับด้วย polydimethylsiloxane และ perfluorodecyltrichlorosilane ผ้าฝ้ายที่ได้มีสมบัติสะท้อนน้ำยิ่งยวดและ

สะท้อนน้ำมัน มุมสัมผัสกับน้ำ 155° (หยดน้ำ 10 ไมโครลิตร) มุมเอียงพื้นผิว (roll-off angle) ประมาณ 20° (หยดน้ำ 7 ไมโครลิตร) เมื่อทดสอบด้วยน้ำมันเมล็ดทานตะวันให้มุมสัมผัส 140° มุมเอียงพื้นผิว 24° (หยดน้ำมัน 15 ไมโครลิตร)



รูปที่ 13 การพัฒนาผ้าสะท้อนน้ำยิ่งยวดด้วย (a) กระบวนการแบบสองขั้นตอน (ดัดแปลงจาก Xu *et al.* 2011) และ (b) กระบวนการแบบขั้นตอนเดียว (ดัดแปลงจาก Zhu *et al.*, 2011)

Zhu และคณะ (2011) พัฒนาผ้าฝ้ายสะท้อนน้ำด้วยหลักการคล้ายกัน แต่ปรับกระบวนการให้เสร็จสิ้นในขั้นตอนเดียว ดังรูปที่ 13b คณะผู้วิจัยใช้สารตั้งต้น TEOS ร่วมกับ HDTMS และ GPTMS เร่งปฏิกิริยาด้วยเบส NH_4OH ในตัวกลางเอทานอล

ทำการจุ่มอัด อบแห้งที่ 80 °C 3 นาทีตามด้วย 120 °C นาน 1 ชั่วโมง ผู้วิจัยรายงานว่าความเข้มข้นของ NH_4OH มีผลต่อขนาดอนุภาคซิลิกาที่ได้ ซึ่งขนาดที่เหมาะสมจะให้มุมสัมผัสที่ดีที่สุด งานวิจัยนี้เมื่ออนุภาคซิลิกามีขนาด 35 นาโนเมตรจะได้มุม

สัมผัสกับน้ำสูงสุด คือ 151° แต่เมื่อผ่านการซัก 30 ครั้งมุมสัมผัสลดลงเหลือ 122° ผู้วิจัยทำการทดลองเปรียบเทียบกับกระบวนการแบบสองขั้นตอนและสรุปว่าวิธีการแบบขั้นตอนเดียวให้ผลการสะท้อนน้ำเมื่อผ่านการซักที่ดีกว่าแบบสองขั้นตอน

Bae และคณะ (2010) พัฒนาผ้า PLA สะท้อนน้ำยิ่งยวดด้วยกระบวนการโซลเจลที่ใช้ triethoxyvinylsilane เป็นสารตั้งต้น เบส NH_4OH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และน้ำเป็นตัวกลาง จากนั้นแยกอนุภาคซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มาทำการเคลือบผิวผ้า PLA ในตัวกลางเอทานอลที่ผสมสารลดแรงตึงผิวและสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง ผู้วิจัยอ้างว่าเมื่อฉายแสงยูวีจะทำให้หมู่ไวนิลบนผิวอนุภาคซิลิกาสามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์เชื่อมกับ PLA ได้ มุมสัมผัสกับน้ำที่ได้อยู่ที่ประมาณ 150°

Wang และคณะ (2011) ใช้วิธีการปลูกแทนนาโน ZnO บนผิวผ้าฝ้าย จากนั้นเคลือบทับด้วยซิลิกาด้วยเทคนิค layer-by-layer และปรับสภาพผิวให้สะท้อนน้ำด้วย octadecyltrimethoxysilane พบว่าได้มุมสัมผัส 153.6° และมุมเอียงพื้นผิวเพียง 9°

8. ข้อได้เปรียบของการใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อพัฒนาผ้าสะท้อนน้ำและน้ำมัน

ข้อได้เปรียบของกระบวนการโซลเจลอยู่ที่ฟิล์มเคลือบผิวที่ได้จะแสดงสมบัติความเป็นสารอินทรีย์ค่อนข้างสูง จึงสามารถทนความร้อน แสง ความชื้นและสารเคมี ได้มากกว่าการเคลือบผิวสะท้อนน้ำด้วยสารอินทรีย์ทั่วไป (Haufe *et al.*, 2008; Alongi *et al.*, 2011; Alongi *et al.*, 2012) และยังช่วยเพิ่มความต้านทานต่อการขูดถูให้กับผ้า (Schramm *et al.*, 2004) เนื่องจากความหลากหลายของสารตั้งต้น สารเติมแต่ง และพารามิเตอร์ที่

เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์สารเคลือบด้วยเทคนิคโซลเจล ทำให้เทคนิคนี้มีความยืดหยุ่นในการปรับระดับการสะท้อนน้ำและน้ำมันของพื้นผิวได้เป็นอย่างดี (Mahltig *et al.*, 2005) นอกจากนี้ชั้นฟิล์มเคลือบผิวซิลิกายังมีความปลอดภัยต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม (Daoud *et al.*, 2006)

9. ข้อจำกัดของการใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อพัฒนาผ้าสะท้อนน้ำและน้ำมัน

ข้อควรระวังในการใช้กระบวนการโซลเจลคือต้องทำการเคลือบโดยใช้โซลที่ไม่เข้มข้นเกินไป (Mahltig and Textor, 2008) มิเช่นนั้นจะทำให้การเคลือบผิวเกิดไม่สม่ำเสมอเพราะอนุภาคโซลจับตัวเป็นก้อนบนผิวผ้า ผ้าที่ได้จะหยาบกระด้าง เสียสมบัติการทิ้งตัว และอาจฉีกขาดได้ง่าย ชั้นของฟิล์มที่เคลือบหนาเกินไปจะแตกหักได้ง่ายเมื่อได้รับแรงเช่น การพับองผ้านระหว่างการใช้น้ำหรือการซัก และกรณีที่ใช้กระบวนการนี้ในการพัฒนาผ้าไม่ชอบน้ำ หยดน้ำอาจจะซึมเข้าสู่ผ้าผ่านทางรอยแตก ดังกล่าวได้ด้วยแรงเคปิลลารีทำให้สมบัติการสะท้อนน้ำของผ้าเสียไป หากการเคลือบเกิดขึ้นหนามากจนปิดช่องว่างในโครงสร้างผ้าอาจจะทำให้น้ำและอากาศซึมผ่านได้ไม่ดี ซึ่งเป็นข้อควรระวังเมื่อต้องการผลิตภัณฑ์ประเภทเครื่องนุ่งห่ม Mahltig and Fischer (2010) ทำการวิเคราะห์สมบัติสะท้อนน้ำของผ้าวิสโคสและผ้าไนลอน โดยทำการตกแต่งสำเร็จด้วยโซลที่ใช้สารตั้งต้น TEOS ร่วมกับ perfluorooctyltriethoxysilane ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบ นำไปอบแห้งและผึ่งด้วยความร้อน พบว่าโซลที่ความเข้มข้นเพียง 1 % ก็สามารถทำให้ผ้าทั้งสองชนิดแสดงสมบัติสะท้อนน้ำได้ด้วยมุมสัมผัสมากกว่า 135° การดูดซึมน้ำต่ำกว่า 25 % โดยไม่ทำให้ผ้าแข็งกระด้าง เพื่อรักษาสมบัติการระบายอากาศ และป้องกันผ้ากระด้าง ผู้วิจัยแนะนำให้ใช้โซลที่ความเข้มข้นไม่เกิน 2 %

การดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการโซลเจล เป็นการลดพลังงานอิสระที่พื้นผิวของผ้า ทำให้ผ้าแสดงสมบัติสะท้อนน้ำและน้ำมันได้ แต่ด้วยข้อจำกัดที่ต้องเคลือบเป็นชั้นบางจึงยังไม่สามารถปิดช่องว่างขนาดใหญ่ในโครงสร้างผ้า ทำให้เมื่อน้ำปะทะผ้าด้วยความแรงก็สามารถผ่านทะลุช่องว่างเข้าสู่เนื้อผ้าได้ จึงอาจกล่าวได้ว่า การใช้กระบวนการโซลเจลยังไม่สามารถป้องกันการซึมผ่านของน้ำเข้าสู่เนื้อผ้าได้อย่างเด็ดขาด (Mahltig and Textor, 2008) ในกรณีที่ต้องการผ้ากันน้ำ (water-proof) เช่น ผลิตภัณฑ์ร่มหรือเสื้อคลุมกันฝน จึงต้องปรับใช้เทคนิคอื่น เช่น การเคลือบผิวผ้าด้วยชั้นพอลิเมอร์ เช่น พอลิยูรีเทน หรือใช้เส้นใยขนาดเล็ก (micro-filament) ในการทอผ้าให้มีโครงสร้างแน่นมากเพื่อให้ช่องเปิดในโครงสร้างผ้ามีขนาดเล็กกว่าหยดน้ำ (Holmes, 2000) จึงจะป้องกันไม่ให้ผ้าเปียกจากการปะทะของน้ำได้ ประโยชน์ของกระบวนการโซลเจลสะท้อนน้ำและน้ำมันจึงอยู่ที่การตกแต่งผิวผ้าให้เปราะเปื้อนสิ่งสกปรกได้ยาก (easy to clean) มากกว่าป้องกันการซึมผ่านของน้ำและน้ำมันอย่างถาวร

10. สรุป

กระบวนการโซลเจลสามารถนำมาใช้เพื่อตกแต่งสำเร็จผ้าเพื่อให้ได้ชั้นเคลือบผิวที่สามารถแสดงคุณสมบัติต่าง ๆ ตามที่ต้องการได้ สำหรับการตกแต่งสำเร็จเพื่อให้ได้ผ้าสะท้อนน้ำ หรือทั้งน้ำและน้ำมันนั้น ทำได้โดยการเลือกใช้สารเคมีที่มีโครงสร้างเป็นหมู่อัลคิลหรือฟลูออโรอัลคิล ซึ่งจะทำหน้าที่ช่วยลดพลังงานอิสระที่พื้นผิวผ้า โดยอาจใช้สารดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการโซลเจล หรือใช้เป็นสารเติมแต่งก็ได้ การใช้กระบวนการโซลเจลเคลือบผิวเส้นใยโดยมุ่งให้เกิดความขรุขระที่พื้นผิวยังอาจช่วยให้เส้นใยแสดงสมบัติได้ถึงระดับ

สะท้อนน้ำยิ่งยวดด้วย และเพื่อให้สารเคลือบผิวดัดแปลงจะต้องทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างเส้นใยกับสารเคลือบผิว ซึ่งอาจทำได้โดยเลือกใช้สารเชื่อมขวางที่เหมาะสมร่วมกับการอบให้ความร้อน เมื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในทางอุตสาหกรรม กระบวนการโซลเจลสามารถปรับให้เข้ากับเทคนิคการตกแต่งสำเร็จสิ่งทอทั่วไป เช่น การจุ่มเคลือบ การจุ่มอัด และการสเปรย์ได้ ผ้าที่ได้จากการตกแต่งสำเร็จด้วยกระบวนการนี้จะมีคุณสมบัติสะท้อนน้ำหรือทั้งน้ำและน้ำมัน สามารถผลิตเป็นผ้าที่เปราะเปื้อนสิ่งสกปรกได้ยาก แต่เนื่องจากช่องว่างขนาดใหญ่ในโครงสร้างผ้ายังคงอยู่ ดังนั้นจะไม่สามารถป้องกันการซึมผ่านของของเหลวได้อย่างถาวร การประยุกต์ใช้งานจึงต้องเลือกให้เหมาะสม

11. รายการอ้างอิง

- สถาบันพัฒนาอุตสาหกรรมสิ่งทอ, 2555, แผนแม่บทการพัฒนาอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มไทย (2555-2559), กรุงเทพฯ.
- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Salah, A.B., Belgacem, M.N. and Gandini, A., 2002, Interaction of silane coupling agents with cellulose, *Langmuir* 18: 3203-3208.
- Abidi, N., Hequet, E., Tarimala, S. and Dai, L.L., 2007, Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol-gel process, *J. Appl. Polym. Sci.* 104: 111-117.
- Alongi, J., Ciobanu, M. and Malucelli, G., 2012, Thermal stability, flame retardancy, and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes, *Carbohydr. Polym.* 87: 2093-2099.

- Alongi, J., Ciobanu, M., Tata, J., Carosio, F. and Malucelli, G., 2011, Thermal stability and flame retardancy of polyester, cotton, and relative blend textile fabrics subjected to sol-gel treatments, *J. Appl. Polym. Sci.* 119: 1961-1969.
- Arkles, B., 1977, Tailoring surfaces with silanes, *Chemtech.* 7: 766-778.
- Bae, G.Y., Jang, J., Jeong, Y.G., Lyoo, W.S. and Min, B.G., 2010, Superhydrophobic PLA fabrics prepared by UV photo-grafting of hydrophobic silica particles possessing vinyl groups, *J. Colloid. Interface Sci.* 344: 584-587.
- Bahners, T., Textor, T., Opwis, K. and Schollmeyer, E., 2008, Recent approaches to highly hydrophobic textile surfaces. *J. Adhes. Sci. Technol.* 22: 285-309.
- Chan, C.M., Cao, G.Z., Fong, H., Sarikaya, M., Robinson, T. and Nelson, L., 2000, Nanoindentation and adhesion of sol-gel derived hard coatings on polyester, *J. Mater. Res.* 15: 148-154.
- Chen, X., Liu, Y., Lu, H., Yang, H., Zhou, X. and Xin, J.H., 2010, In-situ growth of silica nanoparticles on cellulose and application of hierarchical structure in biomimetic hydrophobicity, *Cellulose* 17: 1103-1113.
- Daoud, W.A., Xin, J.H. and Tao, X., 2004, Superhydrophobic silica nanocomposite coating by a low-temperature process, *J. Am. Ceram. Soc.* 87: 1782-1784.
- Daoud, W.A., Xin, J.H. and Tao, X., 2006, Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 252: 5368-5371.
- Fabbri, P., Messori, M., Montecchi, M., Nannorone, S., Pasquali, L., Pilati, F., Tonelli, C. and Toselli, M., 2006, Perfluoropolyether-based organic-inorganic hybrid coatings, *Polymer* 47: 1055-1062.
- Falaize, S., Radin, S. and Ducheyne, P., 1999, *In vitro* behavior of silica-based xerogels intended as controlled release carriers, *J. Am. Ceram. Soc.* 82: 969-976.
- Fir, M., Vince, J., Vuk, A.S., Vilcnik, A., Jovanovski, V., Mali, G., Orel, B. and Simoncic, B., 2007, Functionalisation of cotton with hydrophobic urea/polydimethylsiloxane sol-gel hybrid, *Acta Chim. Slov.* 54: 144-148.
- Gao, Q., Zhu, Q., Guo, Y. and Yang, C.Q., 2009, Formation of highly hydrophobic surfaces on cotton and polyester fabrics using silica sol nanoparticles and nonfluorinated alkylsilane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 9797-9803.
- Haufe, H., Muschter, K., Siegert, J. and Böttcher, H., 2008, Bioactive textiles by sol-gel immobilised natural active agents, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45: 97-101.
- Hoefnagels, H.F., Wu, D., de With, G. and Ming, W., 2007, Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles, *Langmuir* 23: 13158-13163.
- Holmes, D.A., 2000, Waterproof Breathable Fabrics, pp. 282-314, In Horrocks, A.R. and Anand, S.C., *Handbook of Technical Textiles*, Woodhead Publishing Ltd., USA.

- Huang, W., Xing, Y., Yu, Y., Shang, S. and Dai, J., 2011, Enhanced washing durability of hydrophobic coating on cellulose fabric using polycarboxylic acids, *Appl. Surf. Sci.* 257: 4443-4448.
- Lutz, H., 2006, Innovative Aspekte für die Textilindustrie mittels Nanotechnologie, *Proceedings 33th Aachen textile conference*, DWI reports, vol. 130.
- Mahlitig, B., Audenaert, F. and Böttcher, H., 2005, Hydrophobic silica sol coatings on textiles—the influence of solvent and sol concentration, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 34: 103-109.
- Mahlitig, B. and Böttcher, H., 2003, Modified silica sol coatings for water-repellent textiles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27: 43-52.
- Mahlitig, B., Fiedler, D. and Böttcher, H., 2004, Antimicrobial sol-gel coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 32: 219–222.
- Mahlitig, B. and Fischer, A., 2010, Inorganic/organic polymer coatings for textiles to realize water repellent and antimicrobial properties: A study with respect to textile comfort, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48: 1562-1568.
- Mahlitig, B., Haufe, H. and Böttcher, H., 2005, Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings, *J. Mater. Chem.* 15: 4385-4398.
- Mahlitig, B. and Textor, T., 2008, *Nanosols and Textiles*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Mittal, K.L., 2009, *Silanes and Other Coupling Agents*, vol. 5, BRILL, Netherlands.
- Nass, R., Arpac, E., Glaubitt, W. and Schmidt, H. 1990, Modelling of ormocer coatings by processing, *J. Non-Cryst. Solids* 121: 370-374.
- Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. and Ueda, Y., 1999, The lowest surface free energy based on -CF₃ alignment, *Langmuir* 15: 4321-4323.
- Periolatto, M., Ferrero, F., Montarsolo, A. and Mossotti, R., 2013, Hydrorepellent finishing of cotton fabrics by chemically modified TEOS based nanosol, *Cellulose* 20: 355-364.
- Pipatchanchai, T. and Srikulkit, K., 2007, Hydrophobicity modification of woven cotton fabric by hydrophobic fumed silica coating, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 44: 119-123.
- Roe, B. and Zhang, X., 2009, Durable hydrophobic textile fabric finishing using silica nanoparticles and mixed silanes, *Text. Res. J.*, 79: 1115-1122.
- Schottner, G., 2001, Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials, *Chem. Mater.* 13: 3422-3455.
- Schramm, C., Binder, W. H. and Tessadri, R., 2004, Durable Press Finishing of Cotton Fabric with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid and TEOS/GPTMS, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29: 155-165.
- Segal, D., 1989, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge.

- Shafrin, E.G. and Zisman, W.A., 1967, Critical surface tension for spreading on a liquid substrate, *J. Phys. Chem.* 71: 1309-1316.
- Shang, H.M., Wang, Y., Limmer, S.J., Chou, T.P., Takahashi, K. and Cao, G.Z., 2005, Optically transparent superhydrophobic silica-based films, *Thin Solid Films.* 472: 37-43.
- The Textile Institute, 1994, *Textile Terms and Definitions*, 10th Ed., Textile Institute, Manchester.
- Textor, T. and Mahltig, B., 2010, A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles, *Appl. Surf. Sci.* 256: 1668-1674.
- Tian, J.C., 2006, Surface modification method for slow-release type anti-insect and anti-microbe fabric, Chinese Patent CN1807752.
- Trepte, J. and Böttcher, H., 2000, Improvement in the leaching behavior of dye-doped modified silica layers coated onto paper or textiles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19: 691-694.
- Vertommen, M.A.M.E., Nierstrasz, V.A., van der Veer, M. and Warmoeskerken, M.M.C.G., 2005, Enzymatic surface modification of poly(ethylene terephthalate), *J. Biotechnol.* 120: 376-386.
- Vince, J., Orel, B., Vilcnik, A., Fir, M., Vuk, A.S., Jovanovski, V. and Simoncic, B., 2006, Structural and water-repellent properties of a urea/poly(dimethylsiloxane) sol-gel hybrid and its bonding to cotton fabric, *Langmuir* 22: 6489-6497.
- Wang, L., Zhang, X., Li, B., Sun, P., Yang, J., Xu, H. and Liu, Y., 2011, Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3: 1277-1281.
- Wright, J.D. and Sommerdijk, Nico A.J.M., 2001, *Sol-gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, Florida.
- Xu, L., Zhuang, W., Xu, B. and Cai, Z., 2011, Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization, *Appl. Surf. Sci.* 257: 5491-5498.
- Yu, M., Gu, G., Meng, W.D. and Qing, F.L., 2007, Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent, *Appl. Surf. Sci.* 253: 3669-3673.
- Zhu, Q., Gao, Q., Guo, Y., Yang, C.Q. and Shen, L., 2011, Modified silica sol coatings for highly hydrophobic cotton and polyester fabrics using a one-step procedure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 5881-5888.